

Особенности фотоэлектрических свойств наноструктурированных пленок гидрированного кремния

© О.А. Голикова, М.М. Казанин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 января 2001 г. Принята к печати 24 января 2001 г.)

Исследованы наноструктурированные пленки Si, отличающиеся содержанием водорода и формами Si–H-связей, а также некоторыми характеристиками включений Si в аморфной матрице (объемная фракция, размер, структура). Определены свойства, общие для всех исследованных пленок, по сравнению с *a*-Si:H — возрастание плотности дефектов и немонотонный рост фотопроводимости на "красном крыле" спектральной зависимости. В то же время имеются пленки как с повышенной, так и с пониженной фотопроводимостью по сравнению с *a*-Si:H.

1. Введение

Наноструктурированный гидрированный кремний, содержащий нановключения Si в аморфной матрице пленки (*ns*-Si:H), вызывает интерес с точки зрения возможности создания материала с фотопроводимостью (σ_{ph}), радикально повышенной по сравнению с σ_{ph} "стандартного" *a*-Si:H, определенной при идентичных условиях [1,2]. Однако причины этого радикального повышения σ_{ph} до сих пор остаются неизвестными, что препятствует контролю и оптимизации свойств выращиваемых пленок. Поэтому очевидна необходимость дальнейших исследований *ns*-Si:H.

Цель настоящей работы — определить влияние нановключений на результаты исследования пленок *ns*-Si:H методами постоянного фототока (СРМ) и спектральных характеристик σ_{ph} . Для этого специально были выбраны пленки, отличающиеся по размерам, содержанию и структуре нановключений, а также по типу кремний-водородных связей и содержанию водорода.

При анализе экспериментальных результатов использовались данные, полученные ранее для некоторых аналогичных пленок методом оптической модуляционной спектроскопии (OMS) в Университете г.Левен, Бельгия (K.U.Leuven, Belgium).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пленки *ns*-Si:H осаждались двумя методами: радиочастотным расположением силана (plasma-enhanced chemical vapour deposition — *rf*-PECVD) [1] и разложением силана в магнетронной камере на постоянном токе (magnetron assisted SiH₄ decomposition — *dc*-MASD) [3]. В дальнейшем они будут именоваться соответственно PECVD- и MASD-пленками. Температура осаждения T_s была 380°C, однако пленки существенно отличались по содержанию водорода C_H : величина $C_H = 4-5$ at% в MASD-пленках, в PECVD-пленках она была примерно вдвое выше. Кроме того, пленки отличались и по типам связей Si–H. MASD-пленки содержали моногидридные

(SiH) и дигидридные связи (SiH₂), образующие кластеры на поверхности нановключений, причем величина микроструктурного параметра R изменялась от 0.65 до 1. PECVD-пленки содержали моногидридные связи и, кроме того, судя по наличию в ИК спектрах полосы при 2034 см⁻¹, кремний-водородные кластеры, так называемые *platelet-like* SiH-группы, хорошо известные для водорода, присутствующего в кристаллическом кремнии [4].

В рамановских спектрах пленок *ns*-Si:H, для которых величина R приближалась к единице, наблюдались характерные для нанокристаллических включений Si полосы при 516–517 см⁻¹. Размеры нанокристаллов $d_R = 4-5$ нм, объемная кристаллическая фракция X_c не превышала 20%. В спектрах всех других пленок эти полосы не наблюдались: по-видимому, d_R и (или) X_c для них существенно ниже. Следует, однако, отметить, что в спектрах PECVD-пленок наблюдались полосы LA-фононов при 300 см⁻¹ с повышенной интенсивностью. В [5] это интерпретировалось как образование упорядоченных включений в виде Si-нанокластеров. Возможно, данные пленки содержат одновременно нанокристаллы и нанокластеры, либо только нанокластеры.

Подчеркнем, что во всех пленках проводимость осуществляется по аморфной матрице, а нановключения играют роль модификатора структуры, что и должно в конечном счете определять фотоэлектрические свойства материала.

На рис. 1 представлена величина $\sigma_{ph}/\sigma_{ph}^{St}$ относительно энергии активации темновой проводимости $\Delta E = (\varepsilon_C - \varepsilon_F)_{T=0}$ для ряда пленок. Здесь σ_{ph} и σ_{ph}^{St} — фотопроводимость *ns*-Si:H и стандартного *a*-Si:H при $\Delta E = \text{const}$, измеренные при $T = 300$ К в одинаковых условиях (энергия кванта света 2 эВ, скорость генерации фотоносителей 10¹⁹ см⁻³ с⁻¹), ε_C — край зоны проводимости, ε_F — уровень Ферми.

На рис. 1 показаны радикальное повышение σ_{ph} PECVD-пленок и, напротив, снижение σ_{ph} MASD-пленок по сравнению со стандартным *a*-Si:H, особенно для пленок, имеющих $R \approx 1$. Кривые приведены для удобства рассмотрения полученных данных.

Обратимся к результатам определения плотности дефектов N_D методом СРМ. Из рис. 2 следует, что при постоянстве положения ε_F относительно ε_C величина N_D в пленках ns -Si:H выше, чем в a -Si:H, причем этот эффект больше для MASD-пленок. Кривая 1 представляет собой известную универсальную зависимость N_D от уровня Ферми для стандартного a -Si:H [6]. Кривая 2, конечно же, таковой не является, поскольку пленки ns -Si:H, как отмечалось выше, значительно отличаются по структуре и составу. Эта кривая приведена для лучшей иллюстрации тенденции роста N_D в ns -Si:H по сравнению с a -Si:H. Однако, как видно из рис. 1, рост величины плотности дефектов сказывается на величине фотопроводимости PECVD- и MASD-пленок противоположным образом.

Если отнести рост N_D за счет дополнительных дефектов на поверхностях нановключений и считать, что таким образом число центров рекомбинации фотоносителей возрастает по сравнению с a -Si:H, то снижение фотопроводимости MASD-пленок становится понятным.

В то же время для PECVD-пленок имеет место явное противоречие между поведением N_D и σ_{ph} . Это противоречие заставило заново рассмотреть данные OMS ранее полученные для наших пленок.

Метод OMS кратко состоит в следующем [7]. На пленку воздействуют два световых потока: пробный монокроматический поток и поток накачки. Создаваемые в результате накачки (Ar^+ -лазер, 30 мВт см^{-2}) неравновесные носители заряда изменяют заселенность локализованных состояний, что в свою очередь влияет на переходы носителей между ними и зонными состояниями. Экспериментально определяемой величиной является отношение $-\Delta T^*/T^*$, где T^* — пропускание пробного

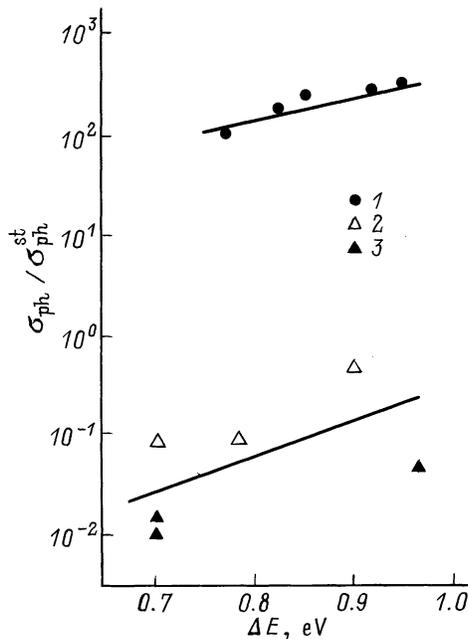


Рис. 1. $\sigma_{ph}/\sigma_{ph}^{St}$ относительно энергии активации темновой проводимости: 1 — PECVD-пленки; 2 — MASD-пленки, имеющие $R = 0.65, 0.75$; 3 — MASD-пленки, имеющие $R \approx 1$.

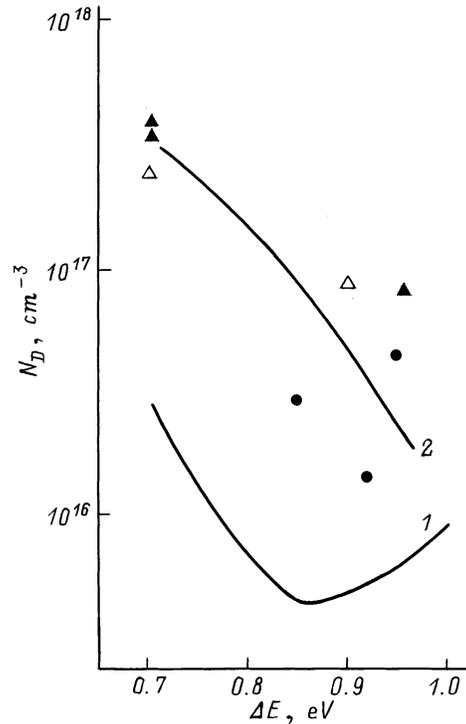


Рис. 2. Плотность дефектов N_D в зависимости от энергии активации темновой проводимости ΔE для стандартного a -Si:H (кривая 1) и ns -Si:H (кривая 2). Обозначения такие же, как на рис. 1.

потока, создаваемого лампой накаливания с использованием монохроматора, в отсутствие накачки: $-\Delta T^*$ — изменение пропускания пробного потока при накачке. Величина $-\Delta T^*/T^*$ при $E \approx 1 \text{ эВ}$ пропорциональна N_D .

На рис. 3 представлены спектры OMS для трех PECVD-пленок: одна из них — пленка стандартного a -Si:H, имеющего $\Delta E = 0.8 \text{ эВ}$, $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2) и $\sigma_{ph} = 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Две другие — пленки ns -Si:H с повышенными более чем на 2 порядка величинами σ_{ph} (рис. 1). Если $-\Delta T^*/T^* \sim N_D$, то очевидно новое противоречие между величинами σ_{ph} и N_D : по данным OMS все три пленки имеют очень близкие N_D (рис. 3). Однако соотношение $-\Delta T^*/T^* \sim N_D$ перестает быть справедливым, если для некоторых из дефектов характерна повышенная скорость рекомбинации фотоносителей по сравнению с другими дефектами. Поэтому низкие величины $-\Delta T^*/T^*$ могут наблюдаться и по этой причине, а не только по причине малой плотности дефектов в пленках.¹

Исходя из этого можно полагать, что в модифицированных нановключениями PECVD-пленках содержатся дефекты двух типов, обеспечивающие резко различные скорости рекомбинации за счет резко различных по величине значений захвата фотоносителей.

¹ G.J. Adriaenssens. Частное сообщение.

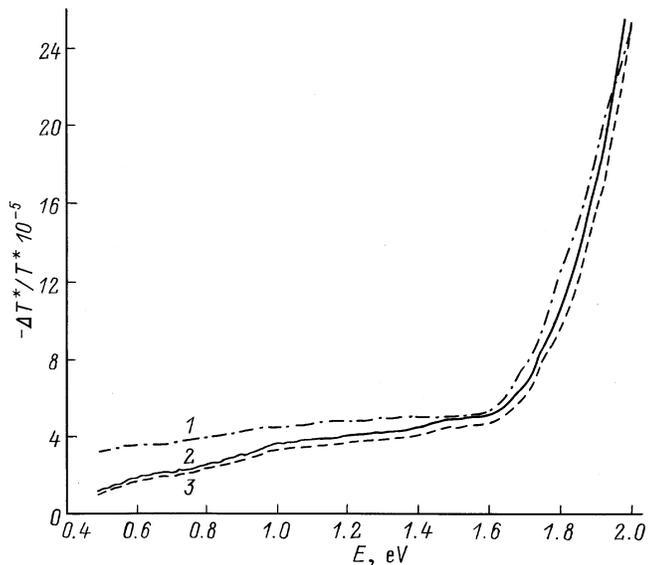


Рис. 3. Спектры пропускания, полученные методом оптической модуляционной спектроскопии. 1 — стандартный $a\text{-Si:H}$ ($\Delta E = 0.8 \text{ эВ}$); 2–3 — $ns\text{-Si:H}$ ($\Delta E = 0.95$ и 0.92 соответственно).

Если величина фотопроводимости PECVD-пленок $ns\text{-Si:H}$ определяется рекомбинацией на дефектах, имеющих на порядки меньшее сечение захвата s , чем s дефектов в $a\text{-Si:H}$, то становится понятным возрастание σ_{ph} , несмотря на возрастание N_D (рис. 1, 2).

Для MASD-пленок $ns\text{-Si:H}$ взаимосвязь между σ_{ph} и N_D , как уже подчеркивалось, имеет противоположный характер. Причины этого еще ждут объяснения. Можно лишь полагать, что их следует связывать с различиями в структуре пленок, на которые обращалось внимание выше. Однако во всех случаях результаты, полученные СРМ (повышенные N_D), можно рассматривать как тест, свидетельствующий о существовании нановключений в пленках.

Далее обратимся к особенностям "красного крыла" спектральных характеристик фотопроводимости ($\lambda \approx 850\text{--}600 \text{ нм}$), полученных при постоянном потоке света. На рис. 4 они представлены для ряда как PECVD-, так и MASD-пленок.

Начиная с $E \approx 1.4 \text{ эВ}$ ($\lambda = 860 \text{ нм}$), фотопроводимость пленок $ns\text{-Si:H}$ возрастает вследствие переходов электронов из хвоста плотности состояний валентной зоны в зону пероводимости, но после $E \approx 1.7 \text{ эВ}$ ($\lambda = 720 \text{ нм}$) рост σ_{ph} для всех пленок значительно замедляется. При $E > 1.82 \text{ эВ}$ ($\lambda < 680 \text{ нм}$) все точки удовлетворительно ложатся на общую кривую, полученную для пленки стандартного собственного $a\text{-Si:H}$ ($\Delta E = 0.85 \text{ эВ}$), имеющего, как известно, наиболее упорядоченную структуру.

Ранее наблюдали замедление роста коэффициента поглощения при $E > 1.7 \text{ эВ}$ для некоторых пленок $a\text{-Si:H}$, который связывали с существованием еще одного до-

полнительного хвоста валентной зоны, обязанного своим происхождением флуктуациям края этой зоны вследствие некоторой неупорядоченности структуры пленок. Очевидно, что этот хвост расположен при более высоких энергиях, чем хвост Урбаха [8,9].

Можно полагать, что флуктуации края валентной зоны тем более будут существенны для $ns\text{-Si:H}$, особенно при неравномерном распределении нановключений в пленках. Поэтому существование области медленного роста фотопроводимости пленок $ns\text{-Si:H}$ (рис. 4) можно отнести за счет образования дополнительного хвоста

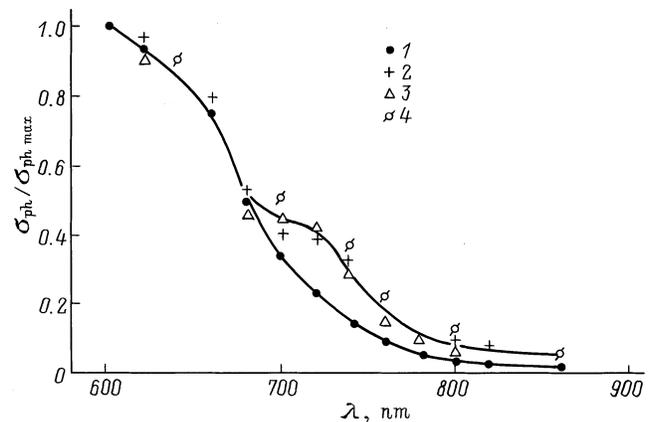


Рис. 4. Красное крыло спектральной характеристики фотопроводимости: 1 — пленка $a\text{-Si:H}$ ($\Delta E = 0.85 \text{ эВ}$); 2 — PECVD-пленка ($\Delta E = 0.95 \text{ эВ}$); 3, 4 — MASD-пленки ($\Delta E = 0.9$ и 0.78 эВ соответственно).

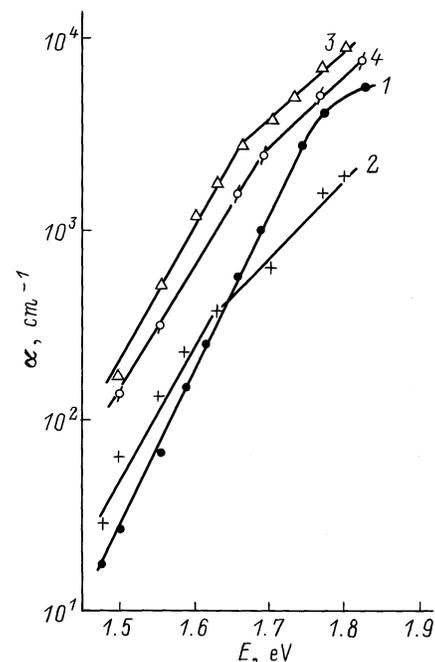


Рис. 5. Коэффициент поглощения пленок, полученный методом постоянного фототока. Обозначения такие же, как на рис. 4.

валентной зоны. На рис. 4 через все точки, относящиеся к таким пленкам, проведена общая кривая.

Данные о коэффициенте поглощения, полученные СРМ для ряда пленок ns -Si:H, подтверждают высказанное предположение (рис. 5).

3. Заключение

Исследования пленок ns -Si:H методом постоянного фототока показали, что плотность дефектов в этом материале при $(\epsilon_C - \epsilon_F) = \text{const}$ возрастает по сравнению с плотностью дефектов в стандартном a -Si:H. Несмотря на это, PECVD-пленки имеют радикально повышенные величины фотопроводимости, в то время как фотопроводимость MASD-пленок снижается. Это показывает, что нановключения по-разному модифицируют аморфную матрицу двух указанных групп пленок.

Если результаты, полученные для PECVD-пленок, заставляют предположить, что в них образуются дефекты, имеющие сечение захвата электронов на порядки более низкие, чем сечение захвата электронов в a -Si:H, то для MASD-пленок этого предположить нельзя.

Несомненно, что в основе причин, определяющих различия фотопроводимости PECVD- и MASD-пленок, лежат различия в их структуре, хотя имеющихся данных недостаточно чтобы определить, какие из различий являются решающими. Однако, на наш взгляд, именно на пути решения этого вопроса удастся понять природу дефектов в PECVD-пленках, ответственных за повышенную фотопроводимость.

Следует отметить, что результаты, полученные СРМ, и результаты исследований особенностей красного крыла спектральной характеристики фотопроводимости могут рассматриваться как сравнительно простые тесты для обнаружения нановключений как в PECVD-, так и в MASD-пленках.

Авторы благодарят проф. G.J. Adriaenssens за внимание к работе и сотрудничество.

Список литературы

- [1] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, P. Stahel, C. Zongeaud, J.P. Kleider, R. Meaudre, M. Meaudre. *Proc 14th Europ. Photovolt. Energy Conf.* (Barcelona, 1997). P. 5A, p. 20.
- [2] О.А. Голикова, М.М. Казанин. ФТП, **33**, 110 (1999).
- [3] О.А. Голикова, М.М. Казанин, А.Н. Кузнецов, Е.В. Багданова. ФТП, **34**, 1125 (2000).
- [4] A. von Keudell, J.R. Abelson. *J. Appl. Phys.*, **84**, 489 (1998).
- [5] О.А. Голикова, М.М. Казанин. ФТП, **34**, 762 (2000).
- [6] О.А. Golikova. ФТП, **31**, 281 (1997).
- [7] G.J. Adriaenssens, W. Grevendonk, О.А. Голикова. ФТП, **32**, 121 (1998).
- [8] M. Stutzman. *Phil. Mag. B*, **60**, 531 (1989).
- [9] В.М. Новиков. А.П. Соколов. ФТТ, **32**, 1515 (1990).

Редактор Н.М. Колчанова

Peculiarities of photoelectrical properties of nanostructured hydrogenated Silicon films

U.A. Golikova, M.M. Kazanin

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The nanostructured Si films with different hydrogen content, Si-H bonding and some characteristics of Si inclusions in an amorphous matrix (volume fraction, size, structure) have been investigated. The general properties of all films under study, in comparison with a -Si:H, were determined — a growth of the defect density and nonmonotonous increase of photoconductivity at "the red wing" of spectral characteristics. But among them there are the films exhibiting both enhanced and reduced photoconductivity in comparison with a -Si:H.